

Magnetische Untersuchungen

an den binären und ternären kubisch raumzentrierten Phasen des Aluminiums
mit den Elementen der Eisengruppe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Martin Höhl

aus Marburg-Lahn

Marburg 1959 (D 4)

Berichterstatter: Professor Dr. E. Vogt

Mitberichterstatter: Professor Dr. S. Flügge

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1959



Die Dissertation erscheint auch in der Zeitschrift für Metallkunde 51

(1960) 85

Magnetische Untersuchungen an binären und ternären kubisch raumzentrierten Phasen des Aluminiums mit den Elementen der Eisengruppe*)

Von Martin Höhl in Marburg/Lahn

(Aus der Abteilung Metallphysik des Physikalischen Institutes der Universität Marburg/Lahn)

Suszeptibilitätsmessungen an den kubisch raumzentrierten Phasen in den Systemen des Aluminiums mit Nickel, Eisen und Kobalt sowie mit Nickel-Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur — Deutung der Ergebnisse im Hinblick auf die Wertigkeit der beteiligten Übergangsmetalle im Rahmen des „Ionenmodells“

Überblickt man die bisher durchgeführten experimentellen und theoretischen Arbeiten über die physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalle, so erkennt man, daß es noch nicht gelungen ist, die empirischen Kenntnisse aus einer umfassenden Theorie zu begründen. Es ist daher verständlich, daß auch für die Legierungen der Übergangsmetalle untereinander oder mit anderen Metallen das gleiche gilt.

Zur Deutung der magnetischen Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen bewährt sich in vielen Fällen die Kollektivelektronentheorie, die zuerst von N. F. Mott¹⁾ entwickelt wurde und später von E. C. Stoner²⁾ und E. P. Wohlfarth³⁾ für spezielle magnetische Probleme ausgebaut wurde. In dieser Theorie wird einem relativ schmalen d-Band ein breites s-Band überlagert, maximal mit 10 bzw. 2 Elektronen je Atom besetzt. Beide Bänder sind bei $T = 0^\circ \text{K}$ bis zur gemeinsamen Fermigrenzenergie E_0 mit Elektronen besetzt. In Legierungen bilden sich gemeinsame Bänder aus und E_0 ändert sich mit der äußeren Elektronenzahl. Dieses Bandmodell wird bei der Deutung vieler Eigenschaften der Metalle, insbesondere bei der Erklärung der Sättigungsmomente der ferromagnetischen Metalle und Legierungen, mit Erfolg angewendet. So folgt aus den ferromagnetischen Messungen an Nickel, daß das d-Band je Atom 0,6 Lücken enthält, daß also die gemeinsame Fermigrenze der beiden sich überlappenden s- und d-Bänder bei einer d-Bandbesetzung von 9,4 Elektronen und einer s-Bandbesetzung von 0,6 Elektronen je Atom liegt.

Man kann dieses experimentelle Ergebnis jedoch auch in einer anderen Art beschreiben und kommt damit zum Ionenmodell. Für Nickel kann man etwa annehmen, daß neutrale Nickelatome (d^{10}) und einwertig positive Ni^+ -Ionen (d^9) mit den s-Elektronen im Gleichgewicht stehen. In diesem Modell betrachtet man die Metalle als aus Metallionen und Leitungselektronen aufgebaut. Die magnetischen Eigenschaften lassen dann Aussagen zu über die Wertigkeit der Ionen und damit über die Zahl der Leitungselektronen je

Atom, die sogenannte Valenzelektronenkonzentration (im folgenden als VEK abgekürzt).

Treten die Übergangsmetalle in nicht allzu großer Konzentration in Legierungen auf, so findet man oft einen beträchtlichen Paramagnetismus, der ein Curie-Weiß-Gesetz befolgt. Dieser Paramagnetismus wird den an den Atomrümpfen lokalisierten d-Elektronen zugeschrieben. Es bildet sich dann offenbar im Gegensatz zur Kollektivelektronentheorie kein gemeinsames d-Band aus. In diesem Rahmen kann das magnetische Verhalten der verdünnten Lösungen vieler Übergangsmetalle in Kupfer, Silber und Gold gedeutet werden.

Befolgt die Suszeptibilität eines Stoffes das Curie-Weiß-Gesetz

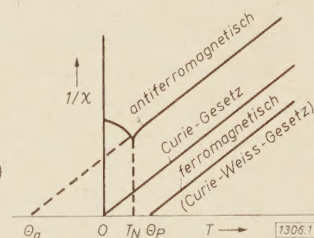
$$\chi_A = \frac{C_A}{T - \Theta} \quad (1)$$

so kann man aus der Curiekonstanten C_A Aussagen über die magnetischen Momente der beteiligten Atome machen. Für das effektive Moment ergibt sich

$$\mu_{\text{eff}} \cdot N_L = \sqrt{3 \cdot R \cdot C_A} \quad (2)$$

wobei N_L die Loschmidtsche Zahl und R die allgemeine Gaskonstante bedeuten. Die Konstante Θ , die positiv oder negativ sein kann, gibt Auskunft über die

Bild 1.
Temperaturabhängigkeit
der reziproken
Suszeptibilität (schematisch)



Wechselwirkungskräfte zwischen den Momenten. Bei einer ferromagnetischen Kopplung der Momente bestimmt das positive Θ die Curietemperatur, bei der der Ferromagnetismus in Paramagnetismus übergeht. Ein negatives Θ liegt bei antiferromagnetischen Stoffen vor. Hier gilt das Curie-Weiß-Gesetz erst von der Néeltemperatur T_N ab (Bild 1). Die reziproke Suszeptibilität ist bei Gültigkeit des Curie-Weiß-Gesetzes eine lineare Funktion der Temperatur. Verschiedene Legierungen zeigen systematische Abweichungen von dieser Linearität bei hohen Temperaturen. Die $1/\chi$ -T-Kurven sind zur Temperaturachse hin gekrümmt. Die Suszeptibilität fällt also weniger steil, als man nach

*) Marburger Dissertation, teilweise vorgetragen am 18. April 1958 auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim (vgl. E. Vogt und M. Höhl, Phys. Verhandlungen 9 (1958) 40).

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **47** (1935) 571.

²⁾ E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. **A165** (1938) 372.

³⁾ E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. **A195** (1949) 434.

dem Curie-Weiß-Gesetz vermuten sollte. In diesen Fällen gelingt eine Deutung im Rahmen der Langevin-Weiß-Theorie vielfach dadurch, daß man einen zusätzlichen Parameter χ_0 einführt:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (3)$$

Die Gesamtsuszeptibilität setzt sich dann additiv aus zwei Anteilen zusammen, einer temperaturunabhängigen Suszeptibilität χ_0 , die man als konstanten überlagerten Paramagnetismus interpretieren kann, falls $\chi_0 > 0$ ist, und einem Teil, der ein Curie-Weiß-Gesetz befolgt. Um die Krümmung der $1/\chi$ - T -Kurven zu beseitigen, muß in vielen Fällen ein sehr großes χ_0 gewählt werden, verglichen mit der bekannten Größenordnung des konstanten Paramagnetismus, z. B. des Kollektivelektronenparamagnetismus der s-Elektronen. So findet G. Gustafsson⁴⁾ in der Legierungsreihe Kupfer-Nickel nach Gl. (3) einen der Nickelkonzentration proportionalen konstanten Paramagnetismus, der, auf reines Nickel extrapoliert, den Wert $(\chi_0)_{\text{Ni}} = 200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g-Atom}$ ergibt. A. R. Kaufmann und C. Starr⁵⁾ haben die magnetische Suszeptibilität in der Legierungsreihe Kupfer-Nickel mit der Gleichung

$$\chi = a \cdot T + b + \frac{C}{T} \quad (4)$$

beschrieben, da sie bis etwa 20% Ni oberhalb von etwa 200° K einen Anstieg von χ mit steigender Temperatur fanden.

Man kann den konstanten Paramagnetismus χ_0 auch Ionenmomenten mit Curie- oder Curie-Weiß-Gesetz zuschreiben, wenn man eine bestimmte Zunahme der Zahl der Momentträger mit steigender Temperatur annimmt. Im folgenden soll von dieser Vorstellung Gebrauch gemacht werden. Auch das Glied aT in Gl. (4) kann man auf diese Weise deuten. Auch im Rahmen der Kollektivelektronentheorie kommt E. P. Wohlfarth³⁾ zu dem Schluß, daß in manchen Fällen die Zahl der d-Lücken im d-Band mit steigender Temperatur zunimmt.

Trotz der sehr verschiedenen Erscheinungsformen des Magnetismus und der noch vielfach umstrittenen Deutungsmöglichkeiten werden die magnetischen Eigenschaften oft zu Schlüssen auf die Elektronenverteilung in den Metallen und ihren Legierungen herangezogen.

W. Hume-Rothery⁶⁾ wies darauf hin, daß in den Kupfer-, Silber- und Goldlegierungen mit mehrwertigen Elementen intermediäre Phasen auftreten, wenn ganz bestimmte charakteristische VEK gegeben sind. So wird die kubisch raumzentrierte β -Phase bei einer VEK von 3/2 Elektronen je Atom gebildet, während die nächste intermediäre Phase (γ) bei einer VEK von 21/13 auftritt. Diese Phasen sind meist in einem gewissen Homogenitätsbereich stabil, daher schwankt dann auch die VEK in einem gewissen Bereich um den „theoretischen“ Wert. Die Bildung dieser Phasen ist bei geeigneter Atomgröße der Legierungspartner also dadurch bestimmt, wie viele Elektronen sie zum gemeinsamen Valenzband beitragen.

In den Legierungen der Übergangsmetalle mit mehrwertigen Elementen wie Zink und Aluminium werden häufig Phasen gefunden, die den erwähnten Hume-Rothery-Phasen mit Kupfer, Silber und Gold in ihrem

Gittertyp entsprechen. Um die Regeln von W. Hume-Rothery⁶⁾ auch in diesen Fällen anwenden zu können, muß man meist fordern, daß die Übergangsmetalle keine Elektronen zum gemeinsamen Valenzband beitragen, also nullwertig in der Phase vorliegen. Ein Beispiel hierzu ist die γ -Phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, die von J. Schramm⁷⁾ magnetisch untersucht wurde. Der starke Diamagnetismus dieser Phase ist ein sicheres Kennzeichen für den Abschluß der d-Schale des Nickelatoms. Das Übergangsmetall ist also nullwertig und man erhält eine VEK von 21/13, wie sie von W. Hume-Rothery⁶⁾ für diese Phase gefordert wird. Auch röntgenographische Arbeiten von A. J. Bradley und A. Taylor⁸⁾ zeigen, daß die Zahl der Elektronen je Atom oder noch besser die Zahl der Elektronen je Grundzelle des Gitters ein wichtiger Faktor für die Bildung dieser Phasen ist.

Die Übergangsmetalle zeigen in ihren Legierungen je nach der Natur des Partners und der jeweiligen Zusammensetzung ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Während die magnetischen Messungen in vielen Fällen auf nullwertige Atome schließen lassen, findet man bei anderen Zusammensetzungen positive und auch negative Wertigkeiten. Für diese Untersuchungen über die VEK und die Wertigkeit der beteiligten Übergangsmetalle ist gerade das Aluminium ein geeigneter Legierungspartner.

So folgert G. V. Raynor⁹⁾ aus seinen theoretischen Betrachtungen über das Verhalten der Übergangsmetalle, daß in den aluminiumreichsten Phasen der Übergangsmetalle in der Reihe Chrom bis Nickel die d-Schalen der Übergangsmetalle voll aufgefüllt sind, da in diesen Legierungen genügend Valenzelektronen des Aluminiums vorhanden sind. Mit dieser Annahme erhält G. V. Raynor⁹⁾ eine konstante VEK für diese Legierungen. Diese theoretischen Betrachtungen sind von R. Lingelbach¹⁰⁾ und von G. Foex und J. Wucher¹¹⁾ experimentell bestätigt worden.

Es erhebt sich nun die Frage, wie sich die Übergangsmetalle in den weniger aluminiumreichen Legierungen verhalten, in Legierungen also, in denen nicht so viele Valenzelektronen des Aluminiums vorhanden sind. Um die Vermutung von W. Hume-Rothery und B. R. Coles¹²⁾, daß in den kubisch raumzentrierten Phasen von Aluminium mit Nickel, Kobalt und Eisen die Übergangsmetalle nullwertig auftreten, zu untersuchen, wurden an diesen Legierungen sowie an einigen ternären Legierungen der β -Phase im System Eisen-Nickel-Aluminium magnetische Messungen durchgeführt. Wenn in diesen Phasen die Hume-Rothery-Regeln erfüllt werden, dann sollte man für das nullwertige Nickelatom in der Legierung NiAl Diamagnetismus erwarten. CoAl und die Legierungen der

⁴⁾ G. Gustafsson, Ann. Phys. 28 (1937) 121.

⁵⁾ A. R. Kaufmann und C. Starr, Phys. Rev. 63 (1943) 445.

⁶⁾ W. Hume-Rothery, J. Inst. Met. 35 (1926) 295.

⁷⁾ J. Schramm, Z. Metallkde. 30 (1938) 327.

⁸⁾ A. J. Bradley und A. Taylor, Proc. Roy. Soc. A 159 (1937) 56.

⁹⁾ G. V. Raynor, Progress in Metal Physics 1 (1949) 1.

¹⁰⁾ R. Lingelbach, Diplomarbeit Universität Marburg 1954; vgl. E. Vogt, Appl. Sci. Res. B 4 (1954) 34.

¹¹⁾ G. Foex und J. Wucher, C.R. 238 (1954) 283.

¹²⁾ W. Hume-Rothery und B. R. Coles, Adv. in Phys. 3 (1954) 149.

Reihe Eisen-Aluminium müßten einen Paramagnetismus zeigen, der von den magnetischen Momenten der beteiligten Übergangsmetalle herrührt. Das nullwertige Kobaltatom sollte mit einer Leerstelle in der d-Schale ein effektives Moment von $1,73 \mu_B$ zeigen, während das Eisenatom ein magnetisches Moment von

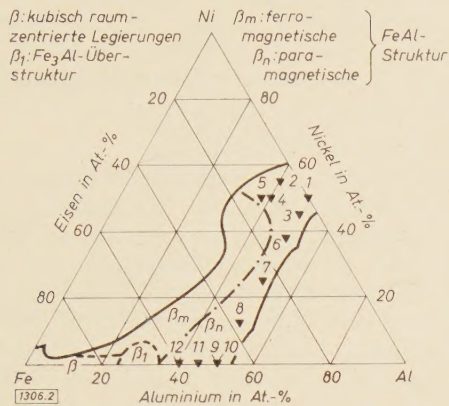


Bild 2. Die kubisch raumzentrierte Phase im System Eisen-Nickel-Aluminium. Nach A. J. Bradley und A. Taylor¹³⁾

$2,83 \mu_B$ haben müßte, das von den zwei Leerstellen des nullwertigen Eisens herrührt. Diese Zahlen gelten dann, wenn das Moment nur von dem Gesamtspinnmoment der d-Schale herrührt, nicht auch von einem Bahnmoment. Bekanntlich sind die Bahnmomente bei den Übergangselementen im metallischen Zustand wie in ihren Salzen praktisch vollkommen „ausgelöscht“, d. h. durch elektrische Kristallfelder der Einstellbarkeit durch ein Magnetfeld entzogen. In ähnlicher Weise müßten die Übergangsmetalle in den ternären Legierungen mit magnetischen Momenten behaftet sein.

Gerade die ternären Legierungen des Aluminiums mit den Übergangsmetallen sind von großem Interesse, weil sie mit den komplizierten technischen Legierungen in Beziehung stehen, in denen oft geringe Beiträge verschiedener Übergangsmetalle vorhanden sind. Das ternäre Zustandsdiagramm Eisen-Nickel-Aluminium, das von A. J. Bradley und A. Taylor¹³⁾ aufgestellt wurde, zeigt, daß die Phasengrenze der kubisch raumzentrierten β -Phase auf der einen Seite, grob gesehen, parallel zur Eisen-Nickel-Seite des Diagramms verläuft (Bild 2). Auch hieraus läßt sich schließen, daß das Mengenverhältnis Übergangselement zu Aluminium oder auch die VEK ein wesentlicher Faktor für die Bildung dieser Phase ist. Das gesamte Gebiet der kubisch raumzentrierten β -Phase wird bei Zimmertemperatur nach A. J. Bradley und A. Taylor¹³⁾ durch eine Kurve in einen ferromagnetischen und einen paramagnetischen Bereich getrennt. Sie beginnt etwa bei Fe_2Al , verläuft in Richtung NiAl und biegt dann scharf ab zur Phasengrenze auf der Eisen-Nickel-Seite.

¹³⁾ A. J. Bradley und A. Taylor, Proc. Roy. Soc. A **166** (1938) 353.
¹⁴⁾ W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. A **171** (1939) 525.
¹⁵⁾ Die Legierungen wurden im Metallabor der Fa. DEGUSSA, Hanau, hergestellt, wofür ich Herrn Dr. O. Loebich vielmals danke.
¹⁶⁾ Für die Durchführung der Analysen danke ich Herrn Dr. O. Heusler, Isabellen-Hütte, Dillenburg.
¹⁷⁾ W. Kuche, Diplomarbeit Universität Marburg 1953.

Über den links von dieser Kurve liegenden Bereich der β -Phase und über das gesamte Gebiet des ternären Zustandsfeldes, in dem die Legierungen oberhalb der Raumtemperatur ferromagnetisch sind, liegt eine ausführliche Untersuchung der Sättigungsmagnetisierung und ihrer Temperaturabhängigkeit von W. Sucksmith¹⁴⁾ vor. Daher erstreckt sich unsere Untersuchung nur auf den Bereich der paramagnetischen Legierungen.

Versuchsdurchführung

Die Legierungen wurden in Al_2O_3 -Tiegeln im Hochvakuum erschmolzen und in eine Kupferkokille vergossen¹⁵⁾. Als Ausgangsmaterialien dienten Ommet-eisen (99,95 %) und Reinstaluminium (99,99 %). Die chemische Analyse der untersuchten Legierungen¹⁶⁾ ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die magnetischen Messungen wurden nach der Gouy-schen Zylinderwägemethode durchgeführt. Mit der bereits an anderer Stelle¹⁷⁾ beschriebenen Anordnung wurde die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von 66°K bis Zimmertemperatur bestimmt. Für die Messungen oberhalb Zimmertemperatur wurde ein geeigneter Tubus mit Ofen hergestellt, so daß die Messungen bis etwa 1000°K ausgedehnt werden konnten. Da alle Legierungen sehr spröde sind, wurden sie nach vorheriger grober Zerkleinerung in einem Achatmörser fein gepulvert. Oberhalb Zimmertemperatur wurden die Pulverproben in Quarzröhrchen, bei tiefen Temperaturen in Kupferröhrchen gemessen.

Zur Eliminierung der störenden Einflüsse der ferromagnetischen Verunreinigungen wurden die Proben bei 66°K , 82°K und bei mehreren Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur bei fünf verschiedenen Feldstärken gemessen. In dem Temperaturbereich von 82°K bis zur Raumtemperatur wurde bei langsamer Erwärmung abwechselnd bei zwei verschiedenen Feldstärken gemessen. Die wahre Suszeptibilität χ_∞ wurde graphisch nach dem von A. Knappwost¹⁸⁾ angegebenen Verfahren ermittelt.

Multipliziert man die gemessenen Massensuszeptibilitäten χ_∞ mit dem mittleren Atomgewicht A der

Tabelle 1.
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Le-gierung Nr.	Formel	Gehalt in At.-%			
		Eisen	Kobalt	Nickel	Alu-minium
1	$\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$	—	—	49,9	50,1
13	$\text{Co}_{50}\text{Al}_{50}$	—	50,1	—	49,9
9	$\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$	50,8	—	—	49,2
10	$\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$	49,3	—	—	50,7
11	$\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$	54,3	—	—	45,7
12	$\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$	59,8	—	—	40,2
3	$\text{Fe}_5\text{Ni}_{45}\text{Al}_{50}$	5,53	—	45,2	49,27
6	$\text{Fe}_{12,5}\text{Ni}_{37,5}\text{Al}_{50}$	12,8	—	36,8	50,4
7	$\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{50}$	24,3	—	27,8	47,9
8	$\text{Fe}_{37,5}\text{Ni}_{12,5}\text{Al}_{50}$	37,8	—	12,4	49,8
2	$\text{Fe}_5\text{Ni}_{55}\text{Al}_{40}$	5,94	—	54,8	39,26
4	$\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{50}\text{Al}_{40}$	10,34	—	49,4	40,26
5	$\text{Fe}_{12,5}\text{Ni}_{50}\text{Al}_{37,5}$	12,7	—	49,7	37,6

Legierung, so erhält man die im folgenden oft verwendete Atomsuszeptibilität χ_A der Legierung. Wie die Meßergebnisse zeigen, tritt bei den meisten Proben ein stark temperaturabhängiger Paramagnetismus auf. Die Suszeptibilität gehorcht aber nur in einigen Fällen einem Curie-Weiß-Gesetz. Man kann dann aus der Curiekonstanten auf das magnetische Moment der Le-

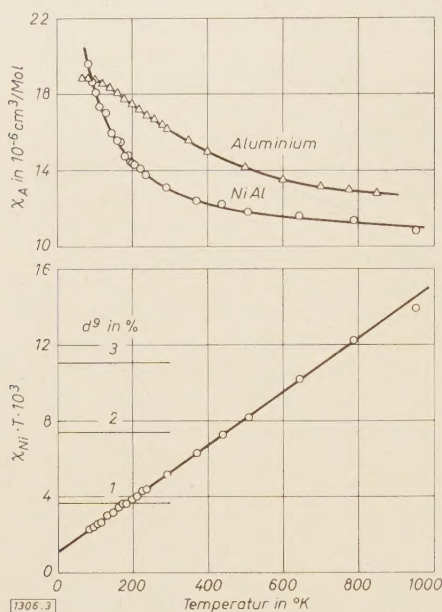


Bild 3. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei der Legierung NiAl

gierung schließen und damit Aussagen über die Elektronenverteilung der beteiligten Übergangsmetalle erhalten. Viele der gemessenen Proben erfüllen das Curie-Weiß-Gesetz nicht bis zu den höchsten Meßtemperaturen. Sie zeigen vielmehr ein systematisches Abweichen von diesem Gesetz nach hohen Temperaturen hin.

Versuchsergebnisse

Legierung NiAl

NiAl zeigt in dem Temperaturbereich von 82 bis 870 °K einen schwachen, verhältnismäßig wenig temperaturabhängigen Paramagnetismus. Bild 3 zeigt die Atomsuszeptibilität der Legierung und die des reinen Aluminiums¹⁰⁾. Die Suszeptibilität hat die gleiche Größenordnung wie die von reinem Aluminium. Bei tiefen Temperaturen findet man im Gegensatz zum Verhalten von Aluminium einen hyperbolischen Anstieg.

Man sollte nach den Regeln von W. Hume-Rothery⁶⁾ für das nullwertige Nickel (d^{10}) Diamagnetismus erwarten. Der schwach hyperbolische Anstieg bei tiefen Temperaturen läßt aber vermuten, daß einige Nickelatome mit unabgeschlossener d-Schale vorliegen. Der in dieser Legierung gefundene Paramagnetismus unterscheidet sich vollkommen von dem Verhalten der vor dem Nickel stehenden Übergangsmetalle Kobalt und Eisen, die in diesen β -Phasen mit sehr starkem Paramagnetismus auftreten, der bei Zimmertemperatur bis zu zwei Größenordnungen größer

ist. Der schwach temperaturabhängige Paramagnetismus der Phase NiAl kann vielleicht in der gleichen Weise gedeutet werden, wie es K. Schubert¹⁹⁾ für das in den Edelmetallen gelöste Nickel vorgeschlagen hat. Bei tiefen Temperaturen hat das Nickelatom zunächst nur eine kleine d-Lückenzahl. Mit Temperaturerhöhung nimmt die Zahl der d-Lücken zu. Die praktisch temperaturunabhängige Suszeptibilität bei hohen Temperaturen kann dann dadurch entstehen, daß die nach dem Curiegesetz geforderte Abnahme der Suszeptibilität fast vollständig durch die Zunahme der d-Lückenzahl aufgehoben wird.

Um die experimentellen Ergebnisse in diesem Sinne zu deuten, soll angenommen werden, daß der gemessene Paramagnetismus allein den Nickelatomen zuzuschreiben ist, die in dem d^9 -Zustand vorliegen, also daß der noch vorhandene schwache s-Elektronen-Paramagnetismus durch die diamagnetischen Beiträge der abgeschlossenen Schalen gerade kompensiert wird. Trägt man dann das Produkt $\chi_{Ni} \cdot T$ in Abhängigkeit von der Temperatur auf (Bild 3), so sollte sich eine zur Temperaturachse parallele Gerade ergeben, wenn das Verhältnis der beiden Nickelzustände $d^9:d^{10}$ bei allen Temperaturen konstant bleibt. Das Produkt $\chi_{Ni} \cdot T$ gibt direkt dieses Verhältnis an. In Bild 3 sind diese Verhältnisse (in % d^9) als waagrechte Niveaus eingetragen. Man sieht, daß nach dieser Deutung bei tiefen Temperaturen weniger als 1 % der Nickelatome im d^9 -Zustand vorliegen, während der Rest abgeschlossene d-Schalen hat. Bei Temperaturerhöhung erhöht sich diese Zahl der Ni^+ -Ionen bis auf etwa 4 %. Für die Nickel-Kupfer-Legierungen ergibt sich nach der gleichen Deutung eine mittlere d-Lückenzahl bis zu 0,1 Leerstellen im d-Band je Nickelatom. Diese im Vergleich zu NiAl größere d-Lückenzahl kann zwanglos damit erklärt werden, daß in der Phase NiAl mehr Valenzelektronen zur Verfügung stehen und dadurch

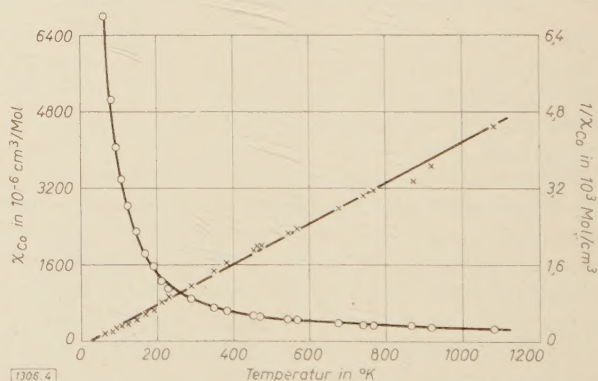


Bild 4. Atomsuszeptibilität des Kobalts in der Legierung CoAl

die d-Schale des Nickelatoms weiter aufgefüllt werden kann.

Legierung CoAl

Das Zustandsbild des Systems Kobalt-Aluminium, das auf der kobaltreichen Seite von J. Schramm²⁰⁾ neu aufgestellt wurde, zeigt für die von uns untersuchte β -Phase einen mit Temperaturerhöhung sich verbreiternden Homogenitätsbereich. Die zuerst erschmolzenen Legierungen erwiesen sich als inhomogen; sie enthielten so viel ferromagnetische Bestandteile, daß keine sichere Messung des Paramagnetismus möglich war.

¹⁸⁾ A. Knappwost, Z. Elektrochem. 59 (1951) 561.

¹⁹⁾ Vgl. E. Vogt, Z. Metallkde. 42 (1951) 155.

²⁰⁾ J. Schramm, Z. Metallkde. 33 (1941) 381.

Schließlich gelang es aber der Degussa, eine Probe der Zusammensetzung CoAl herzustellen, die (nach 36-stündigem Homogenisieren bei 1100° in einer Edelgasatmosphäre unter vermindertem Druck) nur noch geringe ferromagnetische Bestandteile enthält. Verschiedene Stücke der Probe ergaben gut übereinstimmende Werte der im Knappwost-Diagramm extrapolierten Suszeptibilität χ_∞ . Die Analyse ergab 50,1 At.-% Co.

CoAl ist viel stärker paramagnetisch als NiAl. Multipliziert man die extrapolierten χ_∞ mit dem mittleren Atomgewicht A der Legierung, so erhält man die Atomsuszeptibilität der Legierung (χ_A). Vernachlässigt man die diamagnetischen Suszeptibilitätsanteile der Ionen und die paramagnetischen der Valenzelektronen gegenüber dem Anteil der Ionenmomente des Kobalts, so erhält man die in Bild 4 dargestellte Atomsuszeptibilität des Kobalts (χ_{Co}) in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wird ein Curie-Weiß-Gesetz befolgt, und die Auswertung der Messung führt zu dem Moment $\mu_{eff} = 1,37 \mu_B$. Aus der Darstellung erkennt man ferner, daß die Legierung vermutlich eine positive Curietemperatur von etwa 30° K hat. Die Annäherung an den Curiepunkt macht sich auch tatsächlich bei den tiefsten Meßtemperaturen bemerkbar. Bei diesen Temperaturen sind die ferromagnetischen Bestandteile sehr viel stärker geworden, so daß wohl schon gewisse ferromagnetische Bereiche gebildet werden. Proben der Zusammensetzung $Co_{55}Al_{45}$ und $Co_{60}Al_{40}$ waren bei Zimmertemperatur und bis etwa 800° ferromagnetisch.

Nach den Regeln von W. Hume-Rothery⁶⁾ sollte das Kobaltatom in der Legierung CoAl nullwertig auftreten. Dann müßte dieses Metall eine unabgeschlossene d-Schale haben und ein Moment von $\mu_{eff} = 1,73 \mu_B$ zeigen, was genau einer Lücke in der d-Schale entspricht. Die Auswertung der magnetischen Messungen ergibt jedoch nur das Moment $\mu_{eff} = 1,37 \mu_B$. Offenbar hat nur ein Bruchteil α der Kobaltatome eine Leerstelle in der d-Schale, während der Rest $(1-\alpha)$ in der d^{10} -Konfiguration vorliegt. Aus der Mischungsregel für die Suszeptibilitäten folgt für die zugehörigen Momente

$$\mu_{Ges}^2 = \alpha \cdot \mu_1^2 + (1-\alpha) \mu_2^2 \quad (5)$$

Da $\mu_2 = 0$ ist (d^{10}), folgt $\alpha = 0,625$, d. h. 62,5% der Kobaltatome befinden sich im d^9 -Zustand. Von den drei Valenzelektronen des Aluminiums werden im Mittel 0,375 an Kobaltatome gebunden. Damit erhält man eine VEK von 1,31 Elektronen je Atom, also etwas kleiner, als man nach den Hume-Rotheryschen Regeln vermutet. Die Kobaltatome zeigen in dieser Legierung demnach eine kleine negative Wertigkeit von $-0,375$ im Mittel.

Das System Kobalt-Aluminium ist auf der aluminiumreichen Seite von G. Foex und J. Wucher²¹⁾ magnetisch untersucht worden. Ihre Ergebnisse sind in Bild 5 mit dem von mir bei Zimmertemperatur gemessenen χ_A der Legierung CoAl zusammengestellt. Die Atomsuszeptibilität nimmt zunächst von dem Wert für reines Aluminium bei Zusatz von Kobalt ab und geht bei der Legierung Co_2Al_5 sogar in Diamagnetismus über, während die daran anschlie-

ßende Phase CoAl sehr stark paramagnetisch ist. Vergrößert man den Kobaltgehalt in der Legierung noch über 50 At.-% hinaus, so werden die Legierungen ferromagnetisch, wie eigene Messungen an Proben mit 55 und 60 At.-% Co in Übereinstimmung mit J. Schramm²⁰⁾ gezeigt haben. Bei kleinem Kobaltgehalt sind demnach genügend Valenzelektronen vor-

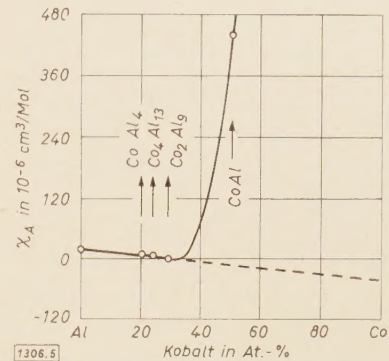


Bild 5. Atomsuszeptibilität einiger Kobalt-Aluminium-Legierungen

handen, um die d-Schale der Kobaltatome vollständig unter Bildung der diamagnetischen Co-Ionen aufzufüllen.

Legierungen FeAl bis $Fe_{60}Al_{40}$

Die kubisch raumzentrierte Phase erstreckt sich in dieser Legierungsreihe (vgl. hierzu¹³⁾) etwa vom reinen Eisen bis zur gleichatomigen Zusammensetzung hin mit den beiden Überstrukturen Fe_3Al , die ferromagnetisch ist, und FeAl. Es wurden Legierungen mit 50,0, 55,0 und 60,0 At.-% Fe untersucht, d. h. bis nahe an das ferromagnetische Gebiet heran. Die untersuchten Proben sind stark paramagnetisch und enthalten keine wesentlichen ferromagnetischen Bestandteile.

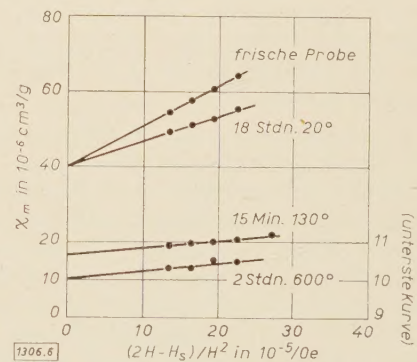


Bild 6. Massensuszeptibilität einer FeAl-Probe im Diagramm nach A. Knappwost¹⁵⁾ ($H_s = 2000$ Oe) nach verschiedener Wärmebehandlung. (Die unterste Gerade hat einen zehnfachen Ordinatenmaßstab!)

Das Gitter dieser Phase kann man sich aus zwei ineinandergestellten einfach kubischen Gittern aufgebaut denken, von denen das eine bei der gleichatomigen Zusammensetzung nur mit Eisenatomen und das andere nur mit Aluminiumatomen besetzt ist. Die FeAl-Überstruktur tritt sogar dann auf, wenn man die Legierungen von 1000° abschreckt, und auch in der Umgebung dieser Zusammensetzung FeAl wurde von A. J. Bradley und A. H. Jay²²⁾, die diese Überstruk-

²¹⁾ G. Foex und J. Wucher, J. Phys. Radium 17 (1956) 454.

²²⁾ A. J. Bradley und A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. 136 (1932) 210.

tureigenschaften in der Reihe Eisen-Aluminium röntgenographisch untersucht haben, keine ungeordnete Atomverteilung gefunden.

Bei diesen Legierungen trat eine sehr eigenartige Erscheinung auf. Die magnetischen Messungen an den gepulverten Proben ergaben starke Abweichungen von den Werten kompakter Probenstücke, die in einer an-

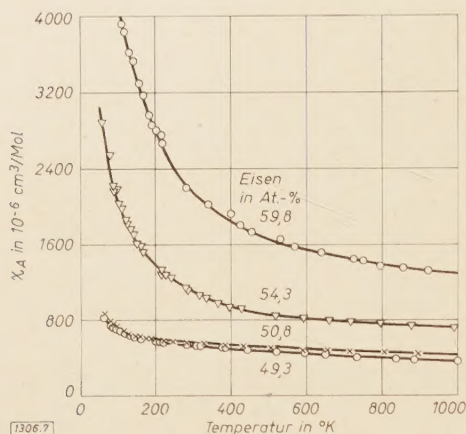


Bild 7. Temperaturabhängigkeit der Atomsuszeptibilität von Eisen-Aluminium-Legierungen

deren Versuchsanordnung²³⁾ gemessen wurden. Die extrapolierte wahre Suszeptibilität ist bei den Pulverproben etwa um den Faktor 4 größer als bei den kompakten Proben, und auch der ferromagnetische Anteil ist wesentlich stärker (Bild 6). Die weiteren Untersuchungen dieser anomalen Eigenschaften der Pulverproben ergaben folgendes Bild: Die Verstärkung des Paramagnetismus ist bei feingepulverten Proben größer als bei grobkörnigem Pulver. Werden die Pulverproben getempert, dann verschwinden diese Besonderheiten und man erhält eine gute Übereinstimmung mit dem kompakten Material. Zur Temperung genügt schon eine Temperatur von 200° und eine Zeit von etwa 10 Min. Schon allein durch Altern der gepulverten Probe bei Zimmertemperatur werden diese Abweichungen stark reduziert.

Offenbar wird durch die mit dem Mahlen und Zerreiben der Probe verbundene Kaltbearbeitung sowohl die extrapolierte Suszeptibilität χ_∞ als auch der Gehalt an ferromagnetischen Bestandteilen stark erhöht. Das Auftreten dieser magnetischen Eigenschaften ist vermutlich auf eine Zerstörung der Überstruktur zurückzuführen. A. Taylor und R. M. Jones²⁴⁾ fanden nämlich bei ihren röntgenographischen Untersuchungen an den eisenreichen Eisen-Aluminium-Legierungen eine Zerstörung der Überstruktur durch Kaltbearbeitung der Probe. Außerdem fanden sie dabei im Gebiet von 35 At.-% Al ein sehr starkes Anwachsen des Gittervolumens. Durch diesen Übergang zum ungeordneten Zustand kann die Zahl der Eisennachbarn der Eisenatome anwachsen, die bei der geordneten Struktur in der Hauptsache von Aluminiumatomen umgeben sind. Dabei können einerseits Elektronen von der d-Schale der Eisenatome zu den Aluminiumatomen zurücktreten und dadurch eine Erhöhung des Paramagnetismus verursachen. Außerdem können in dem ungeordneten Zustand ferromagnetische Bereiche entstehen, wodurch die Erhöhung des ferromagnetischen Anteils bewirkt wird. Wie die Messun-

gen ergaben, verschwinden die Folgen der Kaltbearbeitung schon bei geringen Temperzeiten bei mäßig hohen Temperaturen und die Legierung nimmt wieder die ursprüngliche geordnete Struktur an. Aus diesem Grund wurden sämtliche Pulverproben der Reihe Eisen-Aluminium vor den magnetischen Messungen getempert, um die nicht dem geordneten Normalzustand des Gitters zukommenden Eigenschaften auszuschließen.

Die Atomsuszeptibilität und ihre Temperaturabhängigkeit nimmt mit der Eisenkonzentration stark zu (Bild 7). Ein überraschendes Ergebnis ist jedoch die Nichtlinearität der reziproken Suszeptibilität (Bild 8). Wie schon einleitend erwähnt wurde, kann man in solchen Fällen nicht ohne weiteres sichere Aussagen über das magnetische Moment der beteiligten Atome machen. Zweifellos wird der sehr stark temperaturabhängige Paramagnetismus in diesen Legierungen der nicht voll besetzten d-Schale der Eisenatome zuzuschreiben sein. Es sollte sich jedoch bei einer konstanten d-Elektronenkonfiguration der Eisenatome in einer Legierung ein Paramagnetismus mit Curie-Weiß-Verhalten ausbilden, der zu einem festen Moment der Eisenatome führt.

Die Deutung dieser experimentellen Ergebnisse kann unter ganz verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Man kann zunächst versuchen, die gemessene Suszeptibilität nach Gl. (3) in zwei Teile aufzuspalten, in einen temperaturunabhängigen Anteil χ_0 und in einen Curie-Weiß-Anteil. Wäre dabei $\Theta = 0$ (d. h. Curiegesetz), dann könnte man aus der Darstellung $\chi \cdot T = f(T)$ C und χ_0 , die beiden Bestimmungsstücke der Geraden, sehr leicht graphisch ermitteln. Die experimentellen Werte zeigen jedoch, daß das Produkt $\chi \cdot T$ für alle

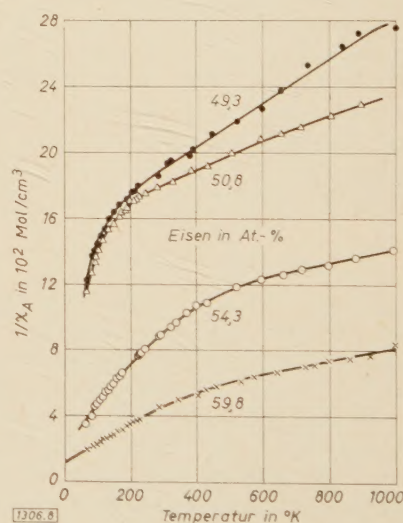


Bild 8. Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität von Eisen-Aluminium-Legierungen

gemessenen Eisen-Aluminium-Proben nicht linear in T ist. Daher müßte man in dieser Deutung einen von Null verschiedenen Θ -Wert annehmen. Berechnet man aber aus drei Wertepaaren (χ, T) die Konstanten χ_0 , C und Θ , so lassen C und Θ noch vernünftige Erklärungen zu. Eine Deutung der dabei anzunehmenden

²³⁾ D. Gerstenberg, Diplomarbeit Universität Marburg 1956; Z. Metallkde., demnächst.

²⁴⁾ A. Taylor und R. M. Jones, J. Appl. Phys. 29 (1958) 522.

sehr großen temperaturunabhängigen Suszeptibilität χ_0 ist jedoch sehr schwierig.

A. Arrot und H. Sato²⁵⁾ fanden an einer Probe der gleichen Zusammensetzung wie die eigene Probe 12 (59,8 At.-% Fe) ein Suszeptibilitätsmaximum bei einer Temperatur zwischen 15 und 20° K. Ein solches Maximum ist immer ein sicheres Zeichen für Antiferromagnetismus. Bei den eigenen Messungen konnte vorläufig nur bis etwa 63° K abgekühlt werden, weshalb dieses Suszeptibilitätsmaximum nicht bestätigt werden konnte. Die Tieftemperaturmessungen sollen in Kürze nachgeholt werden. Der von A. Arrot und H. Sato²⁵⁾ angegebene Θ -Wert stimmt mit den eigenen Meßergebnissen recht gut überein, wenn man nur den annähernd geradlinigen Verlauf der reziproken Suszeptibilität unterhalb von etwa 300° K berücksichtigt, der den amerikanischen Berechnungen ebenfalls zugrunde liegt. Zusammengefaßt ergeben die Ergebnisse der amerikanischen Arbeit²⁵⁾ und der eigenen folgendes Bild: Bei sehr tiefen Temperaturen findet man ein Suszeptibilitätsmaximum. Daran anschließend befolgt die Suszeptibilität annähernd ein Curie-Weiß-Gesetz, während bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur Abweichungen von diesem Gesetz auftreten. Die Suszeptibilität ist größer, als man aus dem Verlauf bei tiefen Temperaturen vermutet.

In einer theoretischen Arbeit über die magnetischen Eigenschaften der eisenreichen Eisen-Aluminium-Legierungen bis zur gleichatomigen Zusammensetzung kommen H. Sato und A. Arrot²⁶⁾ zu folgender Vorstellung: Bei der Zusammensetzung FeAl ist von den beiden Teilgittern des kubisch raumzentrierten Gitters das eine nur mit Eisenatomen, das andere nur mit Aluminiumatomen besetzt. Bei größerem Eisengehalt treten Eisenatome auch in das Aluminiumteilgitter ein, und nach A. J. Bradley und A. H. Jay²²⁾ bildet sich bei Annäherung an die Zusammensetzung Fe₃Al die in Bild 9 dargestellte Atomverteilung aus. Nach H. Sato und A. Arrot²⁶⁾ entsteht nun die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen Eisenatomen

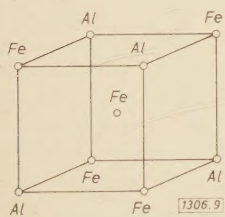


Bild 9. Fe₃Al-Überstruktur des kubisch raumzentrierten Gitters. Nach A. J. Bradley und A. H. Jay²²⁾

durch indirekte Kopplung („Super-Exchange“) über zwischenliegende Aluminiumatome, ferromagnetische Wechselwirkung dagegen zwischen unmittelbar benachbarten Eisenatomen, die in verschiedenen Teilgittern liegen. Dabei werden also nur Wechselwirkungen zwischen nächstbenachbarten Atomen berücksichtigt, nicht aber zwischen Atomen, die im gleichen Teilgitter liegen. Bei Fe₃Al setzt sich die ferromagnetische Kopplung durch, während sie bei FeAl gar nicht möglich ist, da keine nächsten Nachbarschaften zwischen Eisenatomen vorkommen. FeAl ist daher antiferromagnetisch. In dem Zwischengebiet herrscht je nach

der Zusammensetzung und möglicherweise auch der Temperatur ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung vor.

Zur Deutung der eigenen Befunde in diesem Sinne soll der annähernd geradlinige Verlauf der reziproken Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen zur Berechnung des magnetischen Momentes ausgewertet werden. Die

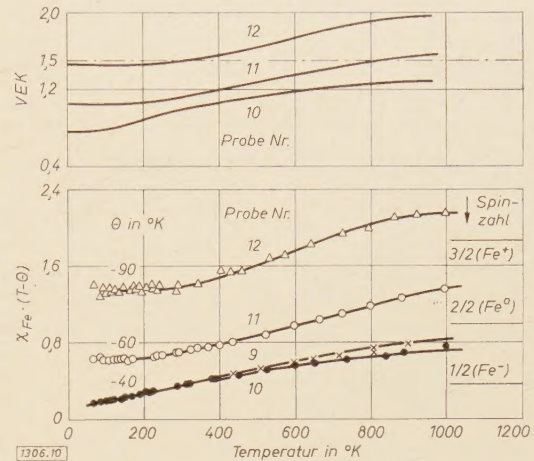


Bild 10. Temperaturabhängigkeit der Curiekonstanten und der VEK von Eisen-Aluminium-Legierungen (Zusammensetzung siehe Tabelle 1)

Extrapolation ergibt negative Θ -Werte. Die auftretenden Abweichungen vom Curie-Weiß-Gesetz bei hohen Temperaturen könnte man in einer Erweiterung der Theorie von H. Sato und A. Arrot²⁶⁾ damit erklären, daß die antiferromagnetische Kopplung, die oberhalb der Néeltemperatur zum Curie-Weiß-Gesetz führt, bei hohen Temperaturen gelockert wird und einer ferromagnetischen Kopplung Platz macht. Das entspräche dann völlig dem Auftreten ferromagnetischer Kopplung bei Zerstörung der geordneten Atomverteilung durch Kaltbearbeitung.

Eine andere mögliche Erklärung für die höhere Suszeptibilität bei hohen Temperaturen könnte die Bildung neuer d-Lücken sein. Diese Annahme machen A. Taylor und R. M. Jones²⁴⁾ bei der Erklärung der Überstrukturzerstörung durch Kaltbearbeitung der Eisen-Aluminium-Proben. Während bei den Elementen am Ende einer Übergangsreihe (Nickel, Palladium) im allgemeinen die Tendenz besteht, in Legierungen ihre d-Schalen voll aufzufüllen, findet man bei Metallen mit weniger d-Elektronen die Tendenz, Elektronen an das Leitungsband abzugeben und mit positiver Wertigkeit in die Legierung einzutreten. Im vorliegenden Fall könnte nun die Zahl der d-Lücken möglicherweise nicht nur eine Funktion der jeweiligen Zusammensetzung sondern auch der Temperatur sein. Bei höheren Temperaturen treten dann Elektronen aus der d-Schale in das gemeinsame Leitungsband über und erhöhen somit die Suszeptibilität und auch das magnetische Moment. Eine geeignete Darstellung der Meßergebnisse in diesem Sinne zeigt Bild 10, in dem das Produkt der auf den Eisenanteil der Legierung bezogenen Atomsuszeptibilität χ_{Fe} mit dem Ausdruck $(T - \Theta)$ in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen ist. Dabei ist das aus dem linearen Gebiet der reziproken Suszeptibilität extrapolierte Θ in die Formel eingesetzt und auch bei hohen Temperaturen

²⁵⁾ A. Arrot und H. Sato, Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II, 2 (1957) 118.

²⁶⁾ H. Sato und A. Arrot, J. Appl. Phys. 29 (1958) 515.

²⁷⁾ G. V. Raynor und P. C. L. Pfeil, J. Inst. Met. 73 (1946) 387, 609.

verwendet worden. Freilich ändert sich mit dem Moment vermutlich auch Θ , doch verliert mit wachsendem T der bei der Rechnung verwandte Wert von Θ immer mehr an Bedeutung. In Bild 10 sind die zu erwartenden Curiekonstanten $\chi_{Fe} \cdot (T - \Theta)$ für die Spinzahlen S der verschiedenen Eisenzustände am

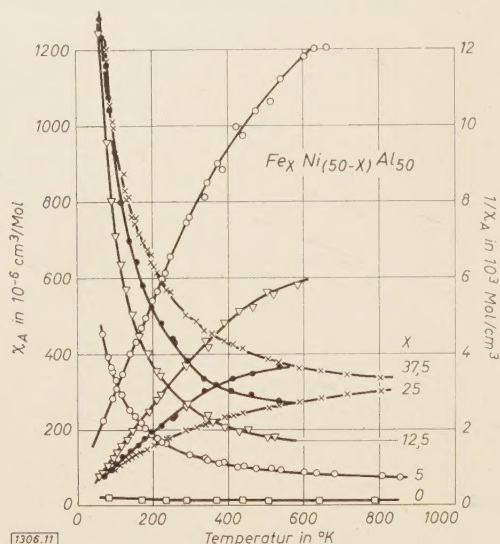


Bild 11. χ_A und χ_A^{-1} für Legierungen aus der Reihe NiAl-FeAl in Abhängigkeit von der Temperatur

rechten Bildrand eingezeichnet. Wie das Bild zeigt, nimmt das magnetische Moment der Eisenatome mit der Eisenkonzentration zu. Ebenso nimmt das Moment bei einer bestimmten Zusammensetzung mit Temperaturerhöhung zu. Leitet man aus dieser Darstellung Aussagen über die VEK ab, so erhält man die obere Darstellung in Bild 10. Die VEK ist sowohl von der Eisenkonzentration als auch von der jeweiligen Temperatur abhängig. Sie zeigt etwa den gleichen Gang wie das Produkt $\chi_{Fe} \cdot (T - \Theta)$.

Nach dem magnetischen Befund ist also in der Legierung FeAl im Bereich tiefer Temperaturen etwa die Hälfte der Valenzelektronen des Aluminiums an

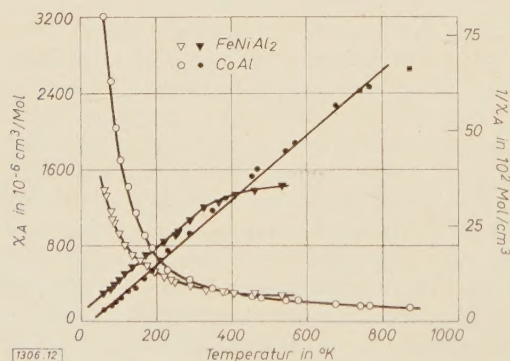


Bild 12. Suszeptibilität der Legierungen FeNiAl₂ und CoAl

Fe⁺- und Fe²⁺-Ionen gebunden. Die VEK der Legierung beträgt nur etwa 0,8. Erst bei der Zusammensetzung Fe₅₀Al₄₀ wird in diesem Temperaturbereich der Wert 1,5⁶⁾ erreicht. Nach der hier gegebenen Deutung treten mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße Elektronen von den Eisenatomen in das Leitungsband über. Wie oben geschildert wurde, läßt

sich das Verhalten bei höheren Temperaturen aber auch qualitativ mit zunehmender ferromagnetischer Kopplung begründen. Möglicherweise überlagern sich beide Effekte.

Ternäre Reihe NiAl-FeAl

Die Legierungen der Reihe NiAl-FeAl unterscheiden sich nur in ihrem verschiedenen Verhältnis Eisen : Nickel der beteiligten Übergangsmetalle, während die Zahl der Aluminiumatome und die Gesamtzahl der Übergangsmetallatome konstant bleibt. Diese Legierungen bilden Überstrukturen, in denen das eine der beiden Untergitter des kubisch raumzentrierten Gitters nur mit Aluminiumatomen und das andere nur mit Übergangsmetallatomen besetzt ist. Die Legierungen dieser Gruppe sind besonders interessant im Hinblick auf die VEK. Wenn die Regel von W. Hume-Rothery⁶⁾ (VEK = 1,5) erfüllt werden soll, dann müssen in allen diesen Legierungen beide Übergangsmetalle nullwertig auftreten, das Nickelatom also mit aufgefüllter d-Schale und das Eisenatom mit einem festen magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Bild 11 zusammengestellt. Man erkennt eine mit der Eisenkonzentration stark zunehmende Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Auffallend sind die bei allen Legierungen im gleichen Sinn auftretenden Abweichungen von der Linearität der reziproken Suszeptibilität bei höheren Temperaturen. Die Legierungen 6 und 7 wurden nur bis etwa 550 °K ausgewertet, da sich bei höheren Temperaturen ferromagnetische Ausscheidungen bildeten, die die Messungen stark beeinflussen und keine sicheren Angaben über die χ_A -Werte zuließen.

Interessant ist das magnetische Verhalten der Legierung FeNiAl₂. Wie Bild 12 zeigt, stimmt für diese Zusammensetzung die Neigung der $1/\chi_A$ -T-Kurve (wenigstens im Bereich der tiefen Temperaturen) genau überein mit dem Verhalten der Legierung CoAl. Beide Legierungen haben also das gleiche effektive Moment. Nun haben ein Eisenatom und ein Nickelatom zusammen ebensoviel Elektronen wie zwei Kobaltatome. Es ist daher verständlich, daß in diesen Legierungen die Kombinationen Fe + Ni oder 2 Co auch magnetisch äquivalent sind. Auch im Zustandsdiagramm der ternären Systeme mit mehr als 75 At.-% Al zeigt sich in sehr auffälliger Weise diese Äquivalenz. G. V. Raynor und P. C. Pfeil²⁷⁾ haben gezeigt, daß das System Eisen-Nickel-Aluminium aus den beiden Systemen Eisen-Kobalt-Aluminium und Nickel-Kobalt-Aluminium weitgehend mit der Annahme $2\text{Co} = \text{Fe} + \text{Ni}$ aufgebaut werden kann. (Vgl. hierzu auch¹²⁾.)

In Bild 13 ist die Atomsuszeptibilität der Reihe Fe_xNi_{1-x}Al in Abhängigkeit von der Eisenkonzentra-

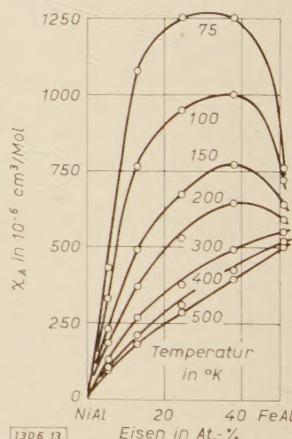


Bild 13. Atomsuszeptibilität von Legierungen der Reihe NiAl-FeAl in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration für verschiedene Temperaturen

tion für verschiedene Temperaturen als Parameter aufgetragen. Diese Darstellung zeigt besonders deutlich, wie die Suszeptibilität beim Austausch von Nickel mit Eisen sich ändert. Geht man von der sehr schwach paramagnetischen Legierung NiAl aus, so wird zunächst der Paramagnetismus bei allen Tempe-

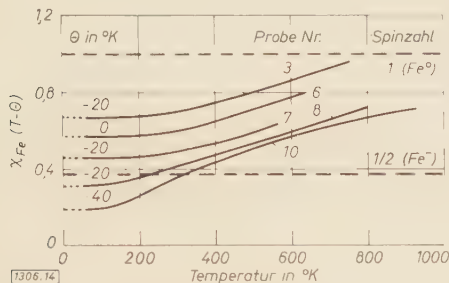


Bild 14. Temperaturabhängigkeit der Curiekonstanten von Legierungen der Reihe FeAl-NiAl

raturen stark erhöht. Diese starke Zunahme ist zweifellos den nicht voll aufgefüllten d-Schalen der Eisenatome zuzuschreiben. Auf der anderen Seite wird die Suszeptibilität, ausgehend von FeAl, durch Zusatz von Nickel an Stelle von Eisen bei tiefen Temperaturen erhöht, bei hohen Temperaturen jedoch erniedrigt. Man könnte dieses Ergebnis im Sinne von H. Sato und A. Arrot²⁶⁾ so deuten, daß die an Stelle von Eisenatomen tretenden Nickelatome die antiferromagnetische Kopplung im FeAl allmählich aufheben. Dadurch wird sowohl die Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen als auch die Temperaturabhängigkeit stark erhöht. Während die Eisenatome unabgeschlossene d-Schalen haben, ist die d-Schale der Nickelatome sicher ähnlich wie in der Legierung NiAl voll aufgefüllt.

Zur Erklärung der Abweichungen der reziproken Suszeptibilität vom geradlinigen Verlauf bei hohen Temperaturen (Bild 11) könnte man die gleichen Annahmen wie bei den Legierungen FeAl bis Fe₆₀Al₄₀ machen. Bei höheren Temperaturen treten Elektronen aus der d-Schale der Eisenatome in das Leitungsband über und erhöhen somit die Suszeptibilität und damit auch das magnetische Moment. Trägt man auch hier wieder das Produkt $\chi_{Fe} \cdot (T - \Theta)$ gegen T auf, so sieht man, daß mit Temperaturerhöhung das effektive Moment der

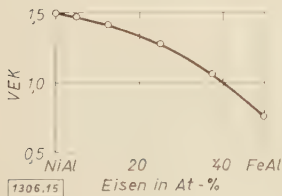


Bild 15. Abhängigkeit der VEK von der Eisenkonzentration für Legierungen der Reihe NiAl-FeAl bei tiefen Temperaturen

Eisenatome, d. h. also ihre d-Lückenzahl, zunimmt (Bild 14). Die VEK, die etwa den gleichen Gang zeigt wie das aufgetragene Produkt $\chi_{Fe} (T - \Theta)$, ist sowohl von der jeweiligen Temperatur als auch von der Eisenkonzentration abhängig (Bild 15). Sie liegt bei diesen Legierungen bei allen gemessenen Temperaturen unter dem Wert von 1,5.

Ternäre Legierungen mit weniger als 50 At.-% Al

In dieser Gruppe sollen Legierungen aus dem Gebiet der ternären β -Phase, die nicht auf der Geraden NiAl-FeAl liegen, besprochen werden. Sie haben weniger als 50 At.-% Al. Nach A. J. Bradley und A. Taylor¹³⁾ zeigen die Eisen- und Nickelatome in diesen Legierungen ein verschiedenes Verhalten. Während die fehlenden Aluminiumatome in dem einen Teilgitter durch Eisenatome ersetzt werden, gehen alle Nickelatome auf das andere Teilgitter, solange es die Zusammensetzung erlaubt, was bei den untersuchten Legierungen 4 und 5 der Fall ist (s. Tabelle 1).

Die gemessenen Legierungen zeigen eine starke Zunahme der Suszeptibilität und ihrer Temperaturabhängigkeit mit der Eisenkonzentration (Bild 16). Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Legierungen erfüllen diese Proben recht gut ein Curie-Weiß-Gesetz bis zu den höchsten Meßtemperaturen. Die reziproke Suszeptibilität ändert sich linear mit der Temperatur. Die Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität ist bei den Proben 4 und 5 bei den tiefsten Meßtemperaturen schon recht stark. Man kann daraus schließen, daß der Curiepunkt fast erreicht ist. Diese Legierungen zeigen

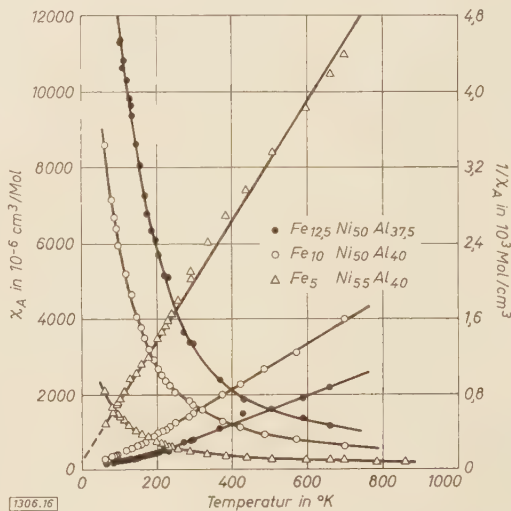


Bild 16. χ_A und $1/\chi_A$ für Eisen-Nickel-Aluminium-Legierungen mit weniger als 50 At.-% Al

vermutlich eine ferromagnetische Kopplung der Eisenatome. Sie liegen auch nahe an der in Bild 2 gezeichneten Grenzlinie, die ferro- und paramagnetische Legierungen bei Zimmertemperatur trennt.

Bei der Auswertung der magnetischen Messungen ergibt sich folgendes Bild: Die Curiekonstanten der untersuchten Legierungen sind verhältnismäßig groß und führen zu hohen effektiven Momenten und damit zu großen d-Lückenzahlen der Übergangselemente. Bei diesen Legierungen ist das Atomverhältnis Übergangsmetall zu Aluminium größer als 1, es sind also weniger Valenzelektronen des Aluminiums vorhanden als bei den vorher beschriebenen Legierungen. Zur Erfüllung der Hume-Rothery-Regel ($VEK = 1,5$) reichen hier die Valenzelektronen des Aluminiums nicht aus. Die beteiligten Übergangsmetalle müßten vielleicht nicht nullwertig, sondern mit positiver Wertigkeit auftreten und somit zusätzliche Elektronen in das gemeinsame Leitungsband liefern.

Tabelle 2. Magnetische Größen verschiedener Eisen-Nickel-Aluminium-Legierungen

Legierung		C_A	Θ_P in °K	$(\mu_{eff})_{Fe}$	Ion	(μ_{eff})	VEK
Nr.	Zusammensetzung						
2	Fe ₅ Ni ₅₅ Al ₄₀	0,157	— 10	4,62	Fe ²⁺	(4,90)	1,30
4	Fe ₁₀ Ni ₅₀ Al ₄₀	0,420	+ 45	5,91	Fe ³⁺	(5,92)	1,50
5	Fe _{12,5} Ni ₅₀ Al _{37,5}	0,667	+ 70	6,50	Fe ³⁺	(5,92)	1,75
					Ni ²⁺	(2,83)	

Will man über diese rein qualitativen Schlüsse hinaus genauere Aussagen über die Wertigkeit der beiden Übergangsmetalle machen, so muß man der experimentellen Kenntnis von C_A noch bestimmte Annahmen hinzufügen. Auf Grund des Verhaltens von NiAl liegt es nahe, auch in den ternären Legierungen die Nickelatome nullwertig mit abgeschlossener d-Schale anzunehmen. Diese Annahme war auch bei den Legierungen der Reihe NiAl-FeAl mit dem magnetischen Befund vereinbar. Schreibt man demgemäß den gesamten Paramagnetismus dieser Legierungen den Eisenatomen zu, so ergeben sich aus den gemessenen Curiekonstanten C_A (Tabelle 2, Spalte 2) die in Spalte 4 derselben Tabelle angegebenen effektiven Ionenmomente.

Für Legierung 4 ergibt sich auf diese Weise gerade das Spinnmoment des dreiwertigen Eisenions. Die in das Aluminiumteilgitter eintretenden Eisenatome sind offenbar wie die Aluminiumatome dreifach ionisiert, so daß die VEK genau 1,5 wird. Für Legierung 2 ergibt sich aber ein kleineres μ_{eff} , das etwa dem Ion Fe²⁺ entspricht, und die VEK ist daher nur 1,3. Für Legierung 5 läßt sich die Annahme, daß alle Nickelatome nullwertig sind, nicht aufrecht erhalten. Das dem Eisen allein zugeschriebene μ_{eff} ist größer, als dem maximalen Spinnmoment der d-Schalen $S = 5/2$ zukommt. Will man nicht einen Bahnanteil des Moments einführen, für dessen Vorhandensein weder bei den reinen Übergangsmetallen noch bei ihren Legierungen Hinweise existieren, so muß man folgern, daß bei dieser Zusammensetzung die Nickelatome zum beobachteten Moment der Legierung beitragen. Nimmt man nun an, daß sich auch in dieser Legierung die Eisenatome dreifach ionisiert im Zustand d⁵ befinden, so kann man nach dem Ansatz

$$C_A = a \cdot (C_A)_{Fe^{3+}} + (1 - a) \cdot (C_A)_{Ni^{2+}}$$

einen Teil der gemessenen Curiekonstanten dem Nickel zuschreiben. Nimmt man weiter an, daß das Nickel nur in den beiden Zuständen Ni⁰ (d¹⁰) und Ni (d⁸) vorliegt, so ergibt die Rechnung für den Anteil an Ni²⁺-Ionen mit dem Moment $\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$ gerade 12,5 At.-% der Legierung. Das bedeutet folgendes: Im nullwertigen Zustand (d¹⁰) sind gerade so viel Nickelatome wie Aluminiumatome vorhanden (37,5 At.-%). Der Rest des Nickels, der in At.-% gleich dem Eisengehalt ist, ist zweifach ionisiert im Zustand d⁸. Damit ergibt sich für diese Legierung die VEK von 1,75.

Zusammenfassung

Es wurden an den binären und ternären kubisch raumzentrierten Phasen des Aluminiums mit den Elementen der Eisengruppe Suszeptibilitätsmessungen vorgenommen. Der Meßbereich erstreckte sich von 66 bis 1000 °K.

Die β -Phase NiAl befolgt die Regel von Hume-Rothery. In dem untersuchten Temperaturbereich erhält man einen schwachen, wenig temperaturabhängigen Paramagnetismus, der auf eine nahezu vollständig aufgefüllte d-Schale der Nickelatome schließen läßt. Der schwache Paramagnetismus wird auf einen temperaturabhängigen Anteil an Ni²⁺-Ionen zurückgeführt. Das Nickelatom ist in dieser Phase praktisch nullwertig.

Der starke, temperaturabhängige Paramagnetismus der Legierung CoAl befolgt recht gut ein Curie-Weiß-Gesetz mit einem Moment von $1,37 \mu_B$. Das Kobaltatom hat mehr Elektronen in der d-Schale aufgenommen, als man für nullwertiges Kobalt erwartet. Es zeigt eine kleine negative Wertigkeit. Daher liegt die VEK unter dem Hume-Rothery-Wert von 1,5.

Die Legierungen der Reihe Eisen-Aluminium sind sehr empfindlich gegen eine Kaltbearbeitung. Durch Zerkleinern und Pulvern des kompakten Materials werden sowohl die Suszeptibilität als auch der Gehalt an ferromagnetischen Bestandteilen stark erhöht. Nach einer kurzen Temperung bei mäßig hohen Temperaturen verschwinden diese Erscheinungen vollständig. Dieser Effekt wird mit einer teilweisen Zerstörung der Überstruktur gedeutet.

Im Bereich FeAl bis Fe₅₀Al₄₀ zeigen die Legierungen Abweichungen vom Curie-Weiß-Gesetz bei hohen Temperaturen. Für dieses Verhalten wird eine Deutungsmöglichkeit angegeben, nach der die Eisenatome mit steigender Temperatur Elektronen aus ihrer d-Schale an das gemeinsame Leitungsband abgeben. Bei tiefer Temperatur sind die gemessenen Momente der Legierungen FeAl und Fe₅₅Al₄₅ kleiner, als nullwertigem Eisen entspricht. Bei FeAl liegt das Moment zwischen dem von Fe⁰ und Fe²⁺. Für die VEK der Legierung folgt daraus 0,8. Erst bei der Zusammensetzung Fe₆₀Al₄₀ entspricht bei tiefer Temperatur das Moment dem Zustand Fe⁰ (d⁸) und führt somit auf den Hume-Rothery-Wert von 1,5.

Für die Reihe NiAl-FeAl findet man ähnliche Abweichungen vom Curie-Weiß-Gesetz, die in der gleichen Art gedeutet werden können. Der Paramagnetismus wird den Eisenatomen zugeschrieben, während die Nickelatome eine abgeschlossene d-Schale haben. Interessant ist die Übereinstimmung der effektiven Momente der beiden Legierungen CoAl und FeNiAl₂. Damit wird erneut gezeigt, daß das Kobaltatom in seiner Elektronenkonfiguration genau zwischen Eisen und Nickel steht.

Drei weitere Legierungen aus der ternären β -Phase mit weniger als 50 At.-% Al erfüllen das Curie-Weiß-Gesetz recht gut. Während das Moment bei zwei von diesen Legierungen nur den Eisenatomen zugeschrieben

wird, muß man bei der letzten Legierung annehmen, daß auch ein Teil der Nickelatome zum Moment beiträgt. Hierfür ergibt die Rechnung gerade den dem Eisengehalt entsprechenden Bruchteil von 12,5 At.-%, wenn man Ni^{++} -Ionen annimmt.

Die magnetischen Eigenschaften der gemessenen Legierungen können mit dem Ionenmodell beschrieben werden. Während das Nickelatom seine d-Schale in der Regel fast vollständig auffüllt und dann nullwertig in die Legierungen eintritt, nimmt das Kobaltatom mehr Elektronen in der d-Schale auf, als man für nullwertiges Kobalt erwartet. Es hat daher eine kleine negative Wertigkeit. Für das Eisenatom kommen in diesen Legierungen negative und positive Wertigkeiten

vor, die nach der angegebenen Deutung oft auch noch von der jeweiligen Temperatur abhängen.

Herrn Prof. Vogt, der die vorliegende Arbeit angeregt hat, danke ich für sein Interesse und viele fördernde Diskussionen, Herrn Prof. Walcher für die Überlassung von Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Beihilfe.

Summary

The susceptibility of the cubic body centered phases NiAl , CoAl , $\text{FeAl} \dots \text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ and of the alloys of the section NiAl-FeAl has been measured between 66 and 1000 ° K. The results are discussed.

LEBENS LAUF

Am 16. März 1929 wurde ich, Martin Höhl, als Sohn des Sparkassenbeamten Philipp Höhl und seiner Ehefrau Martha geb. Neurath in Marburg/Lahn geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule wurde ich Ostern 1939 in das Städtische Realgymnasium für Jungen in Marburg/Lahn aufgenommen, an dem ich im Herbst 1949 meine Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1951 begann ich mit dem Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg/Lahn. Am 20. November 1953 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab. Im Juli 1955 übernahm ich meine Diplomarbeit. Nach der Diplom-Hauptprüfung am 24. September 1957 begann ich mit der vorliegenden Arbeit.

Meine Akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Becker, Dimroth, Flügge, Hückel, Huster, Krafft, Mahr, Marschall, Meerwein, Rothstein, Arnold Schmidt, Schütte, Vogt und Walcher.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.

